



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 46 784 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**A 61 K 7/06**

②① Aktenzeichen: 199 46 784.6  
②② Anmeldetag: 29. 9. 1999  
④③ Offenlegungstag: 19. 4. 2001

DE 199 46 784 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Dickhof, Susanne, 41748 Viersen, DE; Franklin,  
Jutta, 40595 Düsseldorf, DE; Busch, Peter, Dr.,  
40699 Erkrath, DE; Kropf, Christian, Dr., 40597  
Düsseldorf, DE; Fischer, Detlef, 41372  
Niederkrüchten, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 32 24 585 A1  
DE 27 14 954 A1  
FR 27 08 851 A1  
US 59 39 079  
US 45 51 330  
WO 99 13 844 A1  
WO 93 04 666 A1  
WO 92 21 315 A1

Derwent: 87-262217;  
Chem.-Abstr.: 129-235416m, 127-252976,  
121-26329u;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Haarpflegemittel mit Antifett-Wirkung

⑤⑦ Nanopartikuläre anorganische Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate, Silikate und Phosphate von Calcium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink eignen sich zur Herstellung von kosmetischen Mitteln, mit welchen man das Fettigaussehen von Haaren bekämpfen kann.

DE 199 46 784 A 1

Die Erfindung betrifft kosmetische Mittel mit einem Gehalt an nanopartikulären anorganischen Verbindungen zur Bekämpfung des Fettigaussehens von Haut und Haaren.

- 5 Mit diesen kosmetischen Mitteln ist es möglich, das erneute Fettigaussehen von Haaren nach einer Haarwäsche hinauszuzögern und den Zeitraum zu verlängern, in dem die Haare nicht fettig aussehen.

Fettiges Haar wird von den meisten Menschen in Mitteleuropa und Nordamerika als kosmetisches Problem empfunden. Dieses äußert sich im wesentlichen darin, daß das Haar strähnig aussieht und wenig voluminös wirkt. Fettiges Haar ist schlecht zu frisieren, da die Fasern über weite Bereiche aneinander haften. Bisher hat man fettig aussehendes Haar mit Mitteln behandelt, die einer übermäßigen Sebum-Produktion entgegenwirken. Auch hat man häufiges Waschen und das Tragen kürzerer Frisuren empfohlen, um die Probleme des fettigen Haars zu verringern. Aus SÖFW-Journal, 120. Jg, 6/1994, Seite 339-344 ist bekannt, daß man auch mit einem Abietinsäure-Proteinkondensat das Nachfetten der Haare verlangsamen kann. Die DE-A 25 32 780 beschreibt puderförmige Haarbehandlungsmittel mit einem Gehalt an anorganischen Stoffen wie Silicagel oder Talk, welche als Absorptionsmittel für Fettstoffe wirken. Aus der EP-A 843997 sind Aluminosilicat-haltige haarkosmetische Mittel bekannt, welche Sebum absorbieren können.

Die bisherigen Verfahren zur Verringerung des fettigen Aussehens der Haare sind teilweise für die kosmetische Anwendung nicht brauchbar, da sie einen zu starken Eingriff in die Physiologie der Kopfhaut darstellen, teilweise sind sie aber auch sehr wenig wirksam oder weisen gravierende Nachteile auf.

- 20 Aus EP-B 586484 und EP-B 518773 sind Haarbehandlungsmittel bekannt, in welchen nanopartikuläre Metalloxide als UV-Schutzmittel sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Haaren enthalten sind. Die Bekämpfung des Fettigaussehens von Haaren ist dort jedoch nicht erwähnt.

Es wurde nun überraschend festgestellt, daß nanopartikuläre anorganische Verbindungen, die ausgewählt sind aus Oxiden, Oxidhydraten, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten und Phosphaten von Calcium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink sowie deren gemischten Salzen, in Haarpflegemitteln, z. B. in Haarspülungen oder Haarshampoos, das Nachfetten der Haare sehr deutlich verlangsamen.

Gegenstand der Erfindung sind daher kosmetische Mittel zur Bekämpfung des Fettigaussehens von Haaren, die in einem geeigneten kosmetischen Träger mindestens eine nanopartikuläre anorganische Verbindung enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Oxiden, Oxidhydraten, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten und Phosphaten von Calcium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink sowie deren gemischten Salzen.

- 30 Der mittlere Teilchendurchmesser der nanopartikulären anorganischen Verbindungen liegt im Bereich von 5 bis 500 nm und bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 nm, wobei dieser Wert sich auf den Teilchendurchmesser in der Längsrichtung, d. h. in der Richtung der größten Ausdehnung der Teilchen, bezieht.

Solche nanopartikulären anorganischen Verbindungen lassen sich nach bekannten Verfahren, z. B. nach EP 711 217 A1 (Nanophase Technologies Corp.) herstellen. Geeignete Oxide sind unter dem Warenzeichen Nano Tek® im Handel, geeignete Silikate unter dem Warenzeichen Optigel® oder Laponite®. Auch durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen sind Oxidhydrate und Hydroxide in sehr feiner Verteilung zugänglich. Derartige Materialien sind z. B. unter der Bezeichnung Disperal Sol P3® erhältlich.

- 35 Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln geeignete nanopartikuläre Oxide sind z. B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid und Zinkoxid. Ein geeignetes Oxidhydrat ist z. B. Aluminiumoxidhydrat (Böhmit). Ein geeignetes Silikat ist z. B. Magnesiumsilikat.

Besonders geeignete nanopartikuläre anorganische Verbindungen sind Schichtsilicate wie Montmorillonite, Bentonite, Hectorite oder Talk, sowie Aluminosilicate wie Zeolithe.

- 40 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden solche nanopartikulären anorganischen Verbindungen der oben beschriebenen chemischen Zusammensetzung eingesetzt, welche eine spezifische Oberfläche von mehr als 200 m<sup>2</sup>/g haben.

Eine besonders bevorzugt geeignete nanopartikuläre Verbindung zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ist Magnesiumsilikat vom Schichtsilikat-Typ und einer spezifischen Oberfläche von 200 bis 500, insbesondere 300 bis 400 m<sup>2</sup>/g. Dieses Material ist preiswert in großen Mengen verfügbar. Das Produkt ist unter der Bezeichnung Optigel SH (Süd-Chemie) oder auch Laponite XLG (Laporte) im Handel.

- 50 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die nanopartikulären anorganischen Verbindungen von einem oder mehreren Oberflächenmodifikationsmitteln umhüllt sein.

Als Oberflächenmodifikationsmittel für die Nanopartikel eignen sich alle ein- und mehrbasischen Carbonsäuren mit 2-8 C-Atomen, also z. B. Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Adipinsäure, Korksäure. Bevorzugt geeignet sind die Hydroxycarbonsäuren und Fruchtsäuren wie z. B. Glycolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure. Besonders bevorzugt wird als Carbonsäure eine Hydroxycarbonsäure aus der Gruppe Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure und Weinsäure eingesetzt.

- 55 Die Oberflächenmodifikation der anorganischen Nanopartikel erfolgt bevorzugt durch Behandlung mit einer wäßrigen Lösung einer Carbon- oder Hydroxycarbonsäure in der Weise, daß die Nanopartikel mit einer Lösung von 0,05 bis 0,5 Mol der Carbonsäure pro Mol der nanopartikulären anorganischen Verbindung behandelt werden. Diese Behandlung erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von 1-24 Stunden bei einer Temperatur von wenigstens 20°C, bevorzugt aber bei der Siedetemperatur des Wassers bei Normaldruck (100°C). Bei Anwendung von Druck kann die Behandlung auch bei Temperaturen oberhalb 100°C in entsprechend kürzerer Zeit erfolgen.

- 60 Durch die Behandlung mit den Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren wird die Oberfläche der Nanopartikel modifiziert. Es wird angenommen, daß die Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren esterartig an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden werden.

Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel werden aus dem Reaktionsgemisch bevorzugt durch Entwässerung isoliert. Zu diesem Zweck wird die Dispersion vorzugsweise einer Gefriertrocknung unterworfen. Dabei wird das Lösungsmittel bei tiefer Temperatur im Hochvakuum absublimiert.

Nach diesem Verfahren modifizierte anorganische Nanopartikel enthalten zwischen 1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew.-%, des organischen Oberflächenmodifikationsmittels bezogen auf das Gesamtgewicht der oberflächenmodifizierten anorganischen Nanopartikel.

Zur Oberflächenmodifikation der Nanopartikel können auch funktionelle Silane des Typs  $(OR)_4-nSiR_n$  ( $R = \text{org. Reste mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy, Carboxy, Ester, Amin, Epoxy, etc.}$ ), quartäre Ammoniumverbindungen oder Aminosäuren eingesetzt werden. Je nach Polarität der Modifikationsmittel wird die oben beschriebene Modifikation in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ether, Ketone, Kohlenwasserstoffe, etc.) durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen analog zu denen in Wasser zu wählen sind. Schichtsilikate wie z. B. Hectorite können auch einem Ionenaustausch unterzogen werden, wobei Kationen wie z. B. quartäre Ammoniumverbindungen zwischen die Schichten des Materials eingebaut werden. Als weitere Oberflächenmodifikationsmittel sind beispielsweise Gelatine, Stärke, Dextrin, Dextran, Pektin, Gummi arabicum, Kasein, Gummen, Polyvinylalkohole, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylbutyral, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose geeignet oder auch Emulgatoren wie z. B. Fettalkoholpolyglykolether, Fettalkoholpolyglycoside, Fettsäurealkanolamide, Glycerolester, Sorbitanester oder alkoxylierte Ester und deren Derivate.

Als kosmetische Mittel können erfindungsgemäß alle Zubereitungen verwendet werden, die in Form von wäßrigen und/oder alkoholischen Zubereitungen auf dem Haar zur Anwendung kommen. Solche Zubereitungen sind z. B. Haarspülungen, Haarshampoos, Haarfärbepreparate (oxidative und direktziehende), Dauerwellen, Haarfestiger, Wasserwell-Lotionen, Haarkurpräparate und andere Haarkosmetika.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in Form von "leave-on"-Produkten, die nach der Anwendung auf dem Haar verbleiben, wie Lotionen, Sprays oder Frisierschäumen, in Form von Lotionen, Sprays oder Schäumen zum Legen einer Wasserwelle oder in Form von Lotionen, Sprays oder Schäumen zum Fönen vorliegen, die nach dem Fachmann geläufigen Verfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als "rinse-off"-Produkte, die nach der Anwendung nicht auf dem Haar verbleiben, wie Shampoos, Lotionen, Sprays oder Schäume vorliegen und Behandlungsprodukte darstellen, die vor oder nach dem Färben oder Entfärben, vor oder nach dem Shampoonieren oder vor oder nach dem Legen einer Dauerwelle angewandt werden. Der pH-Wert dieser Mittel liegt zwischen 3 und 10 und ist vorzugsweise kleiner als 7.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von wie oben beschriebenen nanopartikulären anorganischen Verbindungen bei der Haarbehandlung zur Verzögerung des Fettigaussehens von Haaren.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Behandlungsverfahren zur Bekämpfung des Fettigaussehens von Haaren, welches darin besteht, daß man auf die Haare eine wirksame Menge eines Mittels aufträgt, das mindestens eine wie oben beschriebene nanopartikuläre anorganische Verbindung enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorteilhafterweise unmittelbar nach dem Waschen der Haare mit Hilfe eines Shampoos oder kurze Zeit nach einem Shampoonieren aufgetragen. Nachdem man die Haare mit dem die nanopartikuläre anorganische Verbindung enthaltenden Mittel durchfeuchtet hat, kann man die Haare anschließend trocknen. In diesem Fall handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um nicht zu spülende Mittel. Man kann auch vor dem Trocknen der Haare eine Spülung vornehmen. In diesem Fall handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um zu spülende Mittel. Es ist auch möglich, eine Wasserwelle vor dem Trocknen der Haare durchzuführen.

Zur Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel auf die Haare kann man auch die Haare mit einem Shampoo waschen, welches die nanopartikulären anorganischen Verbindungen enthält. Zweckmäßigerweise läßt man das Shampoo einige Minuten auf die Haare einwirken, bevor man spült.

Der Gehalt an nanopartikulären anorganischen Verbindungen in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,25 und 2 Gew.-% liegen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, wobei gegebenenfalls als Umhüllung der Nanopartikel vorliegende Oberflächenmodifikationsmittel in diesen Gewichtsangaben eingeschlossen sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können neben den nanopartikulären anorganischen Verbindungen ein oder mehrere Adjuvantien enthalten, wie z. B. Tenside, Verdickungsmittel, Viskositätsregulatoren, Avivagemittel, Lösungsvermittler, Perlglanzmittel, Rückfettungsmittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Antioxidantien, Sequestrierer, Schaumstabilisatoren und UV-Filter.

Als Adjuvantien kommen beispielsweise in Betracht

- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktion und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaleine, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine, Salicylsäure
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Niacinamid, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,

- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- 5 - Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Schaumstabilisatoren
- 10 - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
- Antioxidantien
- Konservierungsmittel wie z. B. p-Hydroxybenzoesäureester, Phenoxyethanol, Na-Benzolat
- Tenside sowie
- kationische Polymere.

15 Als anionische Tenside eignen sich in den erfindungsgemäßen Mitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether-, Ether-  
 20 Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- 25 - Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- 30 - Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- 35 - Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- 40 - Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Anlagerungsprodukten von etwa 2–15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylpolyglykolethersulfate mit 10–18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1–12 Glykolethergruppen in Form ihrer Alkali-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, Alkylsulfate mit 10–16 C-Atomen in der Alkylgruppe in Form ihrer Mono-, Di- oder Triethanolammonium-Salze oder ihrer Isopropanolammoniumsalze, sowie  
 45 Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise  
 50 das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

55 Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8-18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminocessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Ko-  
 60 kosalkylaminopropionat und das Kokosacylaminooethylaminopropionat.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- 65 - Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12-22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,

- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearylmethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® 18 erhältliche Stearylamidopropylmethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Diacyloxyethylmethylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkylalkoxyalkylammoniummethosulfate sowie Dehyquat® F 75 (Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate und Cetearylalkohol) und Dehyquat® L 80 (Dicocoyl-ethyl Hydroxyethylmonium Propylene Glycol).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkyl- oder Acylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Kettenlängen erhält.

Durch die kationischen Tenside wird der statischen Aufladbarkeit des Haars entgegengewirkt, dadurch wird das Kämmen erleichtert und der Sitz der Frisur verbessert. Die kationischen Polymeren zeichnen sich durch eine nachhaltige Verbesserung der Kämmbarkeit des nassen Haars und der Entwirrbarkeit des trockenen Haars aus. Auf diese Weise wird auch strapaziertes oder durch zahlreiche Färb- oder Dauerwellverfahren in der Struktur geschädigtes Haar merklich avi- viert. Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel eignen sich daher auch als Haarur-Präparate für fettiges oder zur Nachfettung neigendes Haar, insbesondere nach Färb- und Dauerwellanwendungen.

Als kationische Polymere eignen sich dabei synthetische Polymere oder natürliche Polysaccharid- oder Protein-Derivate, die eine kationische Gruppierung z. B. eine tertiäre Aminogruppe oder eine quartäre Ammoniumgruppe in der Kette oder an der Kette enthalten. Beispiele für solche geeigneten kationischen Polymere sind z. B.

- quaternierte Cellulosederivate, wie sie z. B. unter der Handelsbezeichnung Celquat® L200 oder Polymer JR® 400 vertrieben werden,
- Polysiloxane mit quartären Ammoniumgruppen,
- Dimethyl-diallylammonium-chlorid-Polymere und deren Copolymerisate mit Acrylamid, wie sie z. B. unter dem Warenzeichen Merquat® 550 im Handel sind,
- Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, quaterniert mit Dimethylsulfat, wie sie z. B. unter dem Warenzeichen Gafquat® 755 im Handel sind,
- Vinylimidazolinium-methoxychlorid-Vinylpyrrolidon-Copolymere (Luviquat FC550)
- Poly-(N-(3-(dimethylammonium)-propyl)-N'-(3-ethylenoxyethylendimethylammonium)-propyl)-harnstoff-dichlorid (Mirapol A15)
- Guarhydroxypropyl-trimoniumchlorid (Cosmedia Guar C 261 N).

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern:

#### Beispiele

Es wurden Shampoorezepturen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Rezeptur Nr.:	1	2	3
Rohstoffe	Gew.-% <sup>1)</sup>	Gew.-% <sup>1)</sup>	Gew.-% <sup>1)</sup>
Texapon® NSO	12	9	11
Plantacare® 2000	-	3	-
Dehyton® K	-	1	1
Optigel® SH	1	1	1
NaCl	-	0,6	-
Phenonip®	-	-	0,2
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	6,5	6,5	6,5

<sup>1)</sup> die Angaben beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz

Es wurden die folgenden Handelsprodukte verwendet:

Texapon® NSO: Sodium Polyoxyethylene Lauryl Ether Sulfate (Henkel KGaA)

Plantacare® 2000: Alky (8-16) Glucoside (Henkel KGaA)

Dehyton® K: Cocoyl Amide Propyldimethyl Glycine Solution (Henkel KGaA)

Optigel® SH: Hectorit (Süd-Chemie AG)

Phenonip®: Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben (Nipa)

#### Messung des Haarvolumens

Es wurden je 2 g schwere, 15 cm lange Haarsträhnen vom Typ #6634 (Fa. Alkinco) verwendet. Diese wurden mit einer 12 Gew.-%igen Alkyl ethersulfat-Lösung (Texapon® NSO, pH = 6,5) vorgereinigt (30 min., 25°C), ausgespült (5 min., 25°C) und getrocknet (40°C, 20% relative Luftfeuchtigkeit).

Die vorgereinigten Haarsträhnen wurden ungekämmt und anschließend 20 Mal durchkämmt (die entstehende elektrostatische Aufladung wurde abgeleitet) auf ihr Volumen vermessen. Dann wurden die Haarsträhnen mit den Shampoorezepturen behandelt (0,5 g/2 g Haar). Die Applikation erfolgte auf dem feuchten Haar. Nach einer Einwirkzeit von 5 Minuten wurde 1 Minute definiert ausgespült. Anschließend wurden die Strähnen bei 20% relativer Luftfeuchte getrocknet. Das Volumen der behandelten Strähnen im getrockneten und gekämmten Zustand (unter Ableitung der elektrostatischen Aufladung) wurde mit der digitalen Bildverarbeitung ermittelt. Anschließend wurden die Strähnen mit einem speziellen Sebumkamm je 100 Mal gekämmt und erneut das Volumen bestimmt.

Mittelwert der Flächen aus jeweils 10 Messungen [cm<sup>2</sup>]

	Haare behandelt mit Rezepturen ohne Sebum gekämmt	mit Sebum gekämmt	Differenzen der gekämmten Strähnen	Prozentuale Abnahme
Nullrezeptur Nr. 1 ohne Optigel SH	42,79	35,75	7,04	16,2
Rezeptur Nr. 1 mit Optigel SH	38,98	34,84	4,14	10,5

Statistische Unterscheidung der Differenzen zur Nullrezeptur: 95,3 %

	Haare behandelt mit Rezepturen ohne Sebum Gekämmt	mit Sebum gekämmt	Differenzen der gekämmten Strähnen	prozentuale Abnahme
Nullrezeptur Nr. 2 ohne Optigel SH	60,12	45,67	14,46	24,1
Rezeptur Nr. 2 mit Optigel SH	58,96	47,16	11,80	20,0

Statistische Unterscheidung der Differenzen zur Nullrezeptur: 93,3 %

	Haare behandelt mit Rezepturen ohne Sebum gekämmt	mit Sebum gekämmt	Differenzen der gekämmten Strähnen	prozentuale Abnahme
Nullrezeptur				
Nr. 3 ohne Optigel SH	59,06	45,93	13,13	22,0
Rezeptur Nr. 3 mit Optigel SH	60,39	50,63	9,76	16,0

#### Statistische Unterscheidung der Differenzen zur Nullrezeptur: 93,3 %

Der oben genannte Prozentwert beim statistischen t-Test gibt die prozentuale Sicherheit an, mit der die Meßreihen im zweiseitigen Mittelwertvergleich unterschieden sind. Bei einem Wert von unter 90% Sicherheit sind die Meßreihen nicht differenzierbar. Bei einem Wert zwischen 90% und 95% ist eine deutliche Tendenz zu sehen. Bei einem Wert > 95% sind die Meßreihen statistisch signifikant unterschieden.

Die Versuche zeigen, daß im Falle der Vorbehandlung mit einer Optigel® SH enthaltenden Rezeptur eine definierte Sebum-Zufuhr zu einer geringeren Abnahme der Haarfülle führt als bei dem mit der analogen Optigel® SH-freien Rezeptur (vorstehend als Nullrezeptur bezeichnet) behandelten Haar. Das Nachfetten des Haars bei definierter Sebum-Zufuhr ist somit verringert.

#### Sensorische Beurteilung der Haarsträhnen

Die gemessenen Haarsträhnen der Rezeptur Nr. 3 wurden außerdem von 6 Probanden sensorisch bewertet. Alle Probanden beurteilten die mit dem Wirkstoff Optigel® SH behandelten Haare als weniger fettig bzw. ölig.

#### Patentansprüche

1. Kosmetisches Mittel zur Bekämpfung des Fettigaussehens von Haaren, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einem geeigneten kosmetischen Träger mindestens eine nanopartikuläre anorganische Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Oxiden, Oxidhydraten, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten und Phosphaten von Calcium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkon oder Zink sowie deren gemischten Salzen.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Nanopartikel in einem Bereich von 5 bis 500 nm liegt.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Nanopartikel in einem Bereich von 10 bis 100 nm liegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als nanopartikuläre anorganische Verbindung ein Schichtsilikat oder ein Alumosilicat eingesetzt wird.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nanopartikuläre anorganische Verbindung eine spezifische Oberfläche von mehr als 200 m<sup>2</sup>/g hat.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel von einem oder mehreren Oberflächenmodifikationsmitteln umhüllt sind.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nanopartikulären anorganischen Verbindungen in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,25 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten sind.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Shampoo vorliegt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Adjuvantien enthält: Tenside, Verdickungsmittel, Viskositätsregulatoren, Avivagemittel, Lösungsvermittler, Perlglanzmittel, Rückfettungsmittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Antioxidantien, Sequestrierer, Schaumstabilisatoren und UV-Filter.
10. Verfahren zur Bekämpfung des Fettigaussehens von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in einer wirksamen Menge auf Haare aufträgt.